

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000016

International filing date: 04 January 2005 (04.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT
Number: MI2004A000008
Filing date: 08 January 2004 (08.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/EP200 5 / 0 0 0 0 1 6

28. 01. 2005

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2004 A 000008**

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

05 GEN. 2005

Roma, li.....

IL FUNZIONARIO

..... *Giampietro Carlotta*

Giampietro Carlotta

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **DEDIU Valentin** N.G. **PF**
 Residenza **Bologna** codice **DDEVNT59B19Z135I**
 2) Denominazione **LOTTI Riccardo** N.G. **PF**
 Residenza **Bologna** codice **LTTRCR45R27G433M**

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **Dr. Ing. MODIANO Guido ed altri** cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza **Dr. MODIANO & ASSOCIATI SpA**
 via **Meravigli** n. **16** città **MILANO** cap **20123** (prov) _____

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) **B82b** gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI NANOTUBI DI CARBONIO A SINGOLA PARETE.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

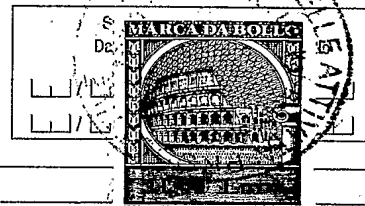
SE ISTANZA: DATA ____/____/____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome
 1) **DEDIU Valentin** 3) **MATACOTTA Francesco Cino**
 2) **LOTTI Riccardo** 4) **TALIANI Carlo**

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) _____	_____	_____	____/____/____	_____
2) _____	_____	_____	____/____/____	_____



G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

A norma dell'Art. 20, Legge Brevetti, i diritti derivanti dal brevetto che sarà concesso in base a questa domanda appartengono ai vari Richiedenti nelle seguenti porzioni: 1) DEDIU Valentin 10%; 2) LOTTI Riccardo 10%; 3) MATACOTTA Francesco Cino 40%; 4) TALIANI Carlo 40%.

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)	<input checked="" type="checkbox"/> PROV	n. pag. 16	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)....
Doc. 2)	<input checked="" type="checkbox"/> PROV	n. tav. 1	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	<input checked="" type="checkbox"/> EX		lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4)	<input type="checkbox"/> RIS		designazione inventore
Doc. 5)	<input type="checkbox"/> RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	<input type="checkbox"/> RIS		autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	<input type="checkbox"/>		nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
confronta singole priorità	
____/____/____	____/____/____

8) attestati di versamento, totale Euro **188,51.-**

COMPILATO IL **08/01/2004**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Dr. Ing. MODIANO Guido

obbligatorio

CONTINUA SI/NO **SI**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO**
 VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA **MI2004A 000008**

Reg. A.

codice **15**

L'anno **DUEMILAQUATTRO**

OTTO

, del mese di **GENNAIO**

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di n. _____

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Guido Modiano



L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

N.G.

PF

codice: **MTCFNC56B17A2710**

PF

codice **TLNCRL45C11I726Y**

Denominazione

codice | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

codice

codice 11111111111111111111

codice

cognome nome

cognome nome

[illegible]

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

			Numero di domanda	Data di deposito	S/R	Data	N° Protocollo
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Dr. Ing. MODIANO Guido

SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO CENTRALE BREVETTI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2004 A000018

REG. A

DATA DI DEPOSITO

08/01/2004

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

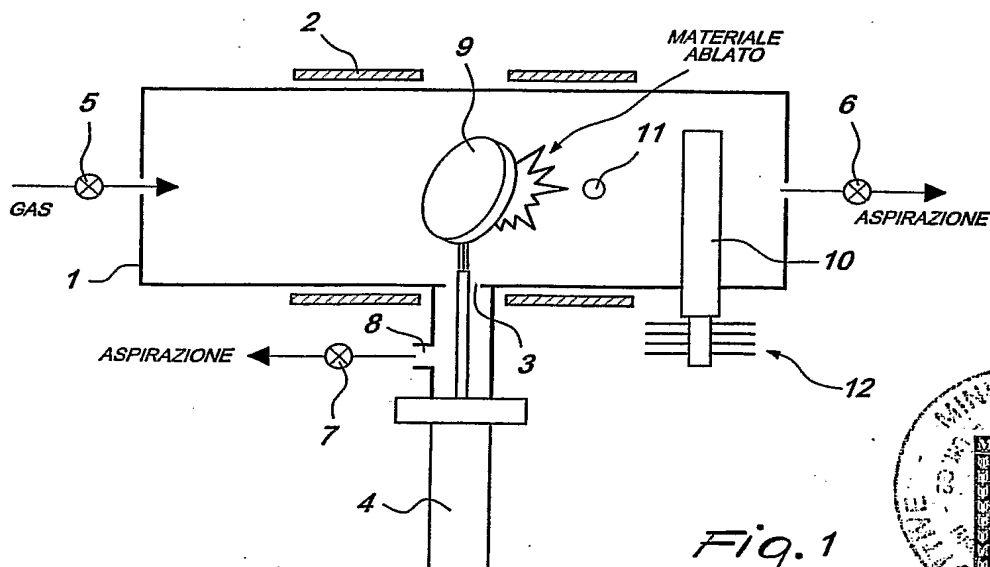
D. TITOLO

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI NANOTUBI DI CARBONIO A SINGOLA PARETE.

L. RIASSUNTO

Processo per la produzione di nanotubi di carbonio a singola parete
e a parete multipla comprendente lo stadio di ablazione da fasci
elettronici impulsati di un target di grafite contenente catalizzatori
metallici.

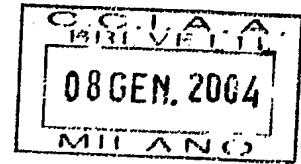
M. DISEGNO





DEDIU Valentin, residente a Bologna,
LOTTI Riccardo, residente a Bologna,
MATACOTTA Francesco Cino, residente a Roma,
TALIANI Carlo, residente a Bologna,
tutti di nazionalità italiana.

2004 A000008



DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un processo per la produzione di nanotubi di carbonio a singola parete.

Più precisamente, la presente invenzione riguarda la preparazione di nanoparticelle (cluster) di carbonio formati da nanotubi o da nanofibre e, in particolare, la preparazione di nanotubi di carbonio a singola parete (single-wall-nanobutes o SWNT).

I nanotubi di carbonio si possono classificare in due grandi categorie: nanotubi a parete multipla e nanotubi a singola parete. Queste due categorie di nanotubi formano due tipi di materiali ben diversi, sia per quanto riguarda la struttura che per la sintesi.

I nanotubi di carbonio multiparete comprendono una pluralità di nanotubi di carbonio a singola parete, disposti concentricamente.

La fisica dei nanotubi è una interessante sovrapposizione di fisica molecolare nella sezione trasversale e di fisica dello stato solido lungo l'asse. In modo simile ai cristalli di fullerene, dove le molecole di C_{60} possono essere disposte ordinatamente per formare un cristallo, i nanotubi possono essere disposti in fasci di nanotubi (o corde di nanotubi).

Dopo la scoperta dei nanotubi di carbonio, sono stati fatti sforzi importanti per la loro sintesi, in particolare per la sintesi dei nanotubi



di carbonio a singola parete, in vista delle loro importanti applicazioni.

Una rassegna delle applicazioni dei nanotubi di carbonio è data da Baughman et al. [Baughman et al., Science 297, 787-792 (2002)]. Tra queste applicazioni possiamo citare: lo stoccaggio di idrogeno all'interno dei tubi, rinforzo meccanico di materie plastiche ("nanocompositi"), attuatori nanoscopici e macroscopici ("muscoli artificiali"), materie plastiche elettroconduttive per dissipazione elettostatica per schermature elettromagnetiche, fonti fredde di elettroni per dispositivi di emissione di luce (display a pannello piatto), amplificatori di microonde ad alta frequenza, tubi a raggi X portabili, elettrodi trasparenti per cellule solari e dispositivi di emissione di luce, vias e interconnettori per circuiti integrati di futura generazione, resistori e condensatori integrati in anelli di circuiti integrati intelligenti, vias transistori e dispositivi di memoria in nanoelettronica.

Nanotubi a singola parete di alta qualità sono necessari per le applicazioni sia fondamentali che tecnologiche. Per nanotubi di alta qualità si intendono nanotubi privi di difetti chimici, strutturali e di impurezze o di fasi amorfe su una lunghezza significativa lungo l'asse di un tubo.

I processi attualmente utilizzati per la preparazione di nanotubi di carbonio a singola parete sono basati principalmente su due tecniche: ablazione laser, processo a bassa resa che produce principalmente nanotubi a parete singola (la frazione di nanotubi a parete multipla può essere minoritaria) e Arc-Jet, processo ad alta resa che produce una mistura di nanotubi, principalmente a parete multipla da cui possono essere estratti



nanotubi a parete singola. La crescita da fase vapore, invece, viene usata per crescere esclusivamente nanotubi di carbonio a parete multipla.

Va notato che al momento non è noto un procedimento che produca esclusivamente nanotubi a parete singola, mentre esistono vari processi ~~per produrre esclusivamente nanotubi a parete multipla.~~

Nel metodo con laser ablation, impulsi laser colpiscono un target di grafite con catalizzatori metallici, ~~in presenza di un flusso caldo di gas~~ inerte, come argon. Quando il carbone è vaporizzato, esso si miscela con un gas inerte, e quindi condensa lentamente. La presenza di un metallo provoca la formazione di goccioline supersature da cui crescono nanotubi di carbonio a singola parete (SWNT). Gli SWNT più puri sono prodotti mediante laser ablation di carbonio contenente catalizzatori metallici. La resa dipende dalla quantità e dal tipo dei catalizzatori, della potenza del laser e della lunghezza d'onda del laser, dalla temperatura, dalla pressione e del tipo di gas inerte, e dalla geometria del flusso di fluido in vicinanza del target di carbonio. Anche se si può raggiungere una qualità eccezionalmente alta dei SWNT cresciuti in questo modo, questa tecnica presenta un importante svantaggio, e cioè permette soltanto la produzione di frazioni di grammo per ora. Si considera che il materiale raccolto contiene fino a 80% in peso di nanotubi, di cui più della metà è costituita da nanotubi a parete singola. La differenza sono particelle metalliche, carbonio amorfo e grafite. Inoltre, i costi di produzione dei nanotubi di carbonio a singola parete utilizzando questa tecnica sono molto alti, attualmente circa 1000 Euro per grammo, il che limita le sue possibili applicazioni.

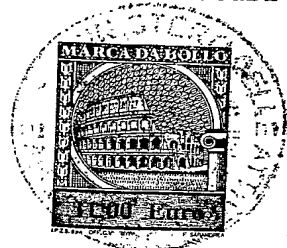


La tecnica Arc-Jrt, che è il processo di sintesi più comunemente usato per fabbricare nanotubi di carbonio, si basa sull'impiego di un arco di plasma tra elettrodi di grafite. L'apparato utilizzato in questa tecnica è schematicamente costituito da un contenitore stagno dove viene ~~flussato gas inerte e in cui un arco elettrico viene fatto scoccare tra~~ due elettrodi di grafite contenente opportune particelle di catalizzatore. ~~L'arco fa evaporare la grafite che si raffredda rapidamente entrando in~~ ~~contatto con il gas inerte.~~ Viene così prodotta una ingente quantità di fuliggine, costituita da particelle nano e microscopiche di carbonio, in gran parte amorfe. Tuttavia, regolando i parametri di processo (potenza dell'arco, pressione e flusso del gas, temperatura), una parte del materiale formato è costituita da nanotubi di carbonio, in gran parte a parete multipla. Ottimizzando la composizione, la morfologia e la quantità di particelle di catalizzatore contenute negli elettrodi di grafite è possibile sintetizzare una frazione accettabile di nanotubi a parete singola.

I catalizzatori comunemente usati (anche per il processo ad ablazione laser) sono particelle di ferro, nickel, cobalto, ittrio e loro leghe.

Questa tecnica produce relativamente grandi quantità di materiale a bassa purezza. I successivi stadi di purificazione portano ad altrettanto basse rese rispetto alla ablazione laser che ha costi comparabili.

Infine, il deposito chimico in fase di vapore (CVD) di idrocarburi su catalizzatori metallici è un processo classico per produrre materiali carboniosi. Diverse forme di fibre di carbonio, filamenti e nanotubi multiparete sono stati sintetizzati mediante CVD.





La tecnica di ablazione da fasci elettronici impulsati, nota anche come Channel Spark Ablation (CSA), descritta nel brevetto degli Stati Uniti n° 5,576,593, è stata utilizzata nel passato con successo per depositare svariati materiali (principalmente ossidi complessi) in forma ~~di strati sottili di elevatissima purezza.~~

Il sistema CSA è un sistema basato sulla generazione in catodo cavo di ~~fasci di elettroni impulsati dall'ambiente di plasma "GLOW-DISCHARGE".~~ La ~~sorgente di impulsi di elettroni è alimentata da un banco di condensatori,~~ caricato da un alimentatore HT da 5 - 30 kV. Mediante commutazione di un interruttore a scarica in gas (air gap switch), o altro sistema in grado di ionizzare il gas alla base dell'apparato, viene attivato l'impulso di elettroni. Il plasma nel catodo cavo genera una corrente di elettroni nell'ordine dei kA. Il fascio elettronico formato è accelerato dal campo elettrico ed esce, con una durata di 40-200 nanosecondi attraverso un canale dielettrico nella camera di deposizione anodica.

Le maggiori applicazioni a questo momento della tecnica CSA sono la deposizione di superconduttori ad alta temperatura e di manganiti a magneto resistenza colossale. In tutti questi casi la tecnica CSA risulta in maggiore dava velocità di deposizione, migliore qualità dei film ed anche minore densità di difetti rispetto alla costosa tecnica di ablazione a laser impulsato. In tutti i procedimenti finora descritti, la tecnica CSA è stata utilizzata per trasferire direttamente il materiale del target su un substrato sotto forma di film sottile.

La formazione di nanotubi di carbonio a singola parete non è stata però mai descritta mediante tecnica CSA.



Al momento non esistono metodi di sintesi che permettano di ottenere significative quantità di nanotubi di carbonio a singola parete di elevata qualità a prezzi competitivi.

Lo scopo della presente invenzione è quindi quello di fornire un ~~processo per la produzione di nanotubi di carbonio~~, a singola parete e a parete multipla, che risponda tra l'altro, all'insieme dei requisiti sopra menzionati.

~~Uno scopo particolare della presente invenzione~~ è quello di fornire un processo che permetta l'ottenimento di nanotubi di carbonio, in cui il contenuto di nanotubi a singola parete sia maggiore rispetto a quello di nanotubi a parete multipla.

Uno scopo ulteriore della presente invenzione è anche quello di fornire un processo maggiormente semplice ed efficace, con un minor consumo di energia.

Questi ed altri scopi sono raggiunti secondo la presente invenzione da un processo per la preparazione di nanotubi di carbonio a singola parete e a parete multipla mediante ablazione da fasci elettronici impulsati di un target di grafite contenente catalizzatori metallici.

Opportunamente nel processo dell'invenzione in cui un target di grafite contenete catalizzatori metallici, disposto all'interno di un reattore, è sottoposto a fasci di elettroni impulsati, in un flusso di gas inerte o contenente idrogeno, privo di ossigeno, preriscaldato, per evaporare esplosivamente materiale superficiale del target, detto materiale evaporato esplosivamente essendo trasportato dal detto flusso di gas attraverso il reattore, ed eventualmente riscaldato ulteriormente.



Sottoponendo ad evaporazione esplosiva (ablazione) causata da impulsi di elettroni generati da un sistema CSA un target costituito da una miscela di polvere di grafite e particelle di catalizzatore metallico secondo l'arte nota per produrre nanotubi di carbonio con tecniche di ablazione laser o arc - jet, si è tuttavia notata la trasformazione strutturale di parte della grafite costituente il target che, nel processo di ablazione, plasmizzazione, termalizzazione con l'ambiente, condensa in aggregati nanostrutturati di carbonio e in particolare in nanotubi a singola parete e, in misura molto minore, in nanotubi a parete multipla.

Sorprendentemente, è stato trovato che la tecnica di ablazione da fasci elettronici impulsati può essere utilizzata per sintetizzare nanotubi di carbonio a singola parete, con buone caratteristiche di purezza e omogeneità. Le rese insite in questa tecnica di deposizione sono elevate e superano di più di un ordine di grandezza quelle ottenute con l'ablazione laser.

La tecnica di deposizione prevede l'impiego di un reattore tubolare di deposizione in quarzo, oppure realizzato in altro materiale inerte e refrattario, in comunicazione con un sistema di generazione di scariche impulsive (sistema channel spark) (realizzato secondo quanto descritto nel brevetto US 5.576.793).

Nel reattore, viene fatto fluire un gas inerte (o contenente idrogeno per eliminare eventuali tracce di ossigeno nella zona di reazione), preriscaldato a 700-1200°. Lungo il flusso di gas, nel reattore, si trova un target di grafite contenente opportuni metalli catalizzatori secondo l'arte nota relativa alle due tecniche prima menzionate. Tale target è



colpito da fasci impulsati di elettroni provenienti dal sistema channel spark.

Agendo opportunamente sull'energia di accelerazione degli elettroni, e in particolare lavorando a energie inferiori a 10 KW, ogni impulso di ~~elettroni provoca la vaporizzazione esplosiva del materiale~~ posto sulla superficie del target. Tale materiale costituito da una miscela di ioni, atomi neutri, cluster di atomi variamente ionizzati, costituisce una ~~cosiddetta piuma di plasma ad altissima temperatura~~ (molto maggiore di 1200°) che termalizza con il flusso di gas mantenuto a 700° - 1200° e viene trasportata verso la zona del reattore dove viene ulteriormente scaldata.

Questo ulteriore riscaldamento può essere effettuato:

- a) o tramite un riscaldatore a resistenza tubolare posto all'esterno del reattore
- b) o tramite un impulso di microonde, eventualmente posto in relazione di fase con l'impulso di elettroni della channel spark, rilasciato tramite un'antenna posta coassialmente rispetto al reattore o tramite una guida d'onda posta all'esterno del reattore.

Nel reattore, a valle della zona di riscaldamento, è posta una superficie metallica opportunamente raffreddata ad una temperatura da 500° a 0°C (condensatore) su cui le particelle prodotte della sintesi condensano e possono venire raccolte.

Un punto importante della presente invenzione è il sistema di regolazione della pressione nel reattore e nel sistema channel spark poiché necessariamente tali due parti del sistema sono in comunicazione



tra di loro per permettere al fascio di elettroni di uscire dal generatore di scariche e di colpire il target posto nel reattore.

Siccome la pressione di gas necessaria a ottenere nanotubi di carbonio nel reattore è molto superiore alla massima pressione in cui un corretto impulso di elettroni si può formare nel sistema channel spark e accelerare contro il target, è necessario applicare un particolare sistema di pompaggio differenziale in grado di mantenere una differenza di pressione di almeno due ordini di grandezza tra il catodo cavo mantenuto a 10^{-2} mbar e il volume contenente il target viene mantenuto ad una pressione da 1 mbar a 10 mbar.

Nella presente invenzione sussiste la possibilità di operare con impulsi di elettroni a relativamente bassa energia (inferiore a 10 KW).

Sussiste peraltro la possibilità di riscaldare ad una temperatura non determinabile, ma superiore a quella del gas inerte di trasporto il materiale derivante dal plasma della piuma in modo estremamente rapido (con possibilità di sincronizzazione rispetto all'impulso di elettroni dell'ordine delle decine di nanosecondi e durata degli impulsi da decine di nanosecondi fino a decine di secondi) e selettivo (sfruttando il diverso assorbimento di microonde da parte degli aggregati molecolari di carbonio e di metalli costituenti il catalizzatore rispetto al gas di trasporto) mediante impulsi di microonde eventualmente sincronizzati con gli impulsi di elettroni della channel spark dove per sincronizzati si intende con la stessa frequenza e una predeterminata relazione di fase con essi.

Il metodo della presente invenzione permette di ottenere nanotubi di



carbonio a singola parete con caratteristiche identiche per quanto riguarda purezza, omogeneità e caratteristiche intrinseche di quelle ottenibili con tecniche di ablazione con laser. Le rese ottenibili tuttavia, sono di diversi ordini di grandezza superiori poiché:

- ~~a) la resa (in termini di materiale ablato) per impulso (a parità di energia trasportata per singolo impulso) è maggiore grazie alla maggiore efficienza del processo di rilascio di energia da parte degli elettroni rispetto ai fotoni del laser;~~
- b) la frequenza di ripetizione degli impulsi può essere aumentata fino alle centinaia di Hz, contro le decine di Hz tipiche dei laser impulsati utilizzabili per l'ablazione laser;
- c) il minore costo del sistema channel spark, rispetto ai sistemi di ablazione laser, il minor consumo di energia e la maggiore semplicità di sistema permettono, a parità di costo, l'uso simultaneo di almeno 3 apparecchiature.

Per assicurare i necessari valori di pressione nelle due parti del sistema (generatore di impulsi di elettroni e reattore) è necessario tarare con precisione le velocità di pompaggio mediante opportune valvole a portata regolabile in modo da mantenere l'apparato generatore di impulsi di elettroni a pressioni inferiori a $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, indipendentemente dalla pressione nel volume del reattore, mantenuta al di sopra di 1 mbar.

L'integrazione di questi campi con i nanotubi è estremamente attrattiva per molte applicazioni. L'applicabilità della tecnica CSA alla preparazione di nanotubi risiede nelle alte temperature efficaci che possono essere raggiunte sulla superficie del target e, come menzionato



prima, nella similarità delle sue prestazioni con quelle della l'ablazione laser pulsata.

Esempio

Nella figura 1 è riportato lo schema sperimentato usato: la parte centrale di un reattore tubolare (1) in quarzo è riscaldata da due riscaldatori per alta temperatura elettrici (2) che mantengono la temperatura nel reattore a 1050°C. In alternativa al secondo riscaldatore si può utilizzare un'antenna a microonde (11). Al centro del reattore, in basso, un'apertura (3) permette l'ingresso dei fasci impulsati di elettroni provenienti da una sorgente Channel spark (4) (rappresentata schematicamente) realizzata secondo quanto descritto nel brevetto US 5.576.793. Una valvola a spillo (5) posta all'ingresso sinistro del reattore e due valvole regolabili (6, 7) poste l'una (6) all'estremità opposta del reattore, l'altra (7) sul collo in quarzo (8) della sezione che collega il reattore (1) al sistema channel spark (4), permettono di mantenere un flusso di 5 cc normali/minuto di Ar nel reattore a una pressione di 1 mbar e una pressione di $2 \cdot 10^{-2}$ mbar nel sistema CSA. Un target (9) costituito da un disco di grafite contenente lo 0.5 at% di Ni e lo 0.5 at% di Co è mantenuto inclinato a 45° a un'altezza di 11-12 mm dall'apertura per il passaggio degli elettroni da un supporto di quarzo. Operando il sistema channel spark a una tensione di accelerazione di 8-15 KV e a una frequenza di ripetizione degli impulsi di 0.5 - 5 Hz, si raccoglie sul raccoglitore (10) di nanotubi (associato ad uno scambiatore di calore (12)), costituito da un blocco di rame inserito all'estremità destra del reattore tramite un raccordo a tenuta e raffreddato nella sua



parte esterna al reattore con un flusso di aria generato da un fan coil
(temperatura dell'estremità interna del raccoglitore $<300^{\circ}\text{C}$) un materiale
fuligginoso costituito, oltre che da carbonio amorfo e grafite per una
frazione in peso totale pari al 15%, da nanotubi di carbonio di cui il 65%
risulta essere a parete singola.

* * * *





RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione di nanotubi di carbonio a singola parete e a parete multipla comprendente lo stadio di ablazione da fasci elettronici impulsati di un target di grafite contenente catalizzatori metallici.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui un target di grafite contenente catalizzatori metallici, disposto all'interno di un reattore, è sottoposto a fasci di elettroni impulsati, in un flusso di gas inerte o contenente idrogeno, privo di ossigeno, preriscaldato, per evaporare esplosivamente materiale superficiale del target, detto materiale evaporato esplosivamente essendo trasportato dal detto flusso di gas attraverso il reattore, ed eventualmente riscaldato ulteriormente.

3. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui gli elettroni sono accelerati con una energia inferiore a 10 kV.

4. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il materiale evaporato esplosivamente dal target e successivamente trasportato dal flusso di gas attraverso il reattore è ulteriormente condensato su una superficie metallica raffreddata ad una temperatura nell'intervallo da 500°C a 0°C.

5. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detti catalizzatori metallici sono particelle di ferro, nickel, cobalto ittrio e loro leghe

6. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto flusso di gas e preriscaldato ad una temperatura nell'intervallo da 700° a 1200°C.

7. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto materiale evaporato esplosivamente dal target è ulteriormente riscaldato ad una temperatura nell'intervallo da 700° a 1200°.



8. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto detto materiale evaporato esplosivamente dal target è ulteriormente riscaldato tramite un riscaldatore a resistenza tubolare posto all'esterno del detto reattore.

9. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto detto materiale evaporato esplosivamente dal target è ulteriormente riscaldato tramite un impulso di microonde.

10. Processo secondo la rivendicazione 9, in cui detto impulso di microonde è posto in relazione di fase con l'impulso degli elettroni dei detti fasci di elettroni impulsati.

11. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui detto impulso di microonde è rilasciato tramite un'antenna posta coassialmente rispetto al detto reattore.

12. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui detto impulso di microonde è rilasciato tramite una guida d'onda posta all'esterno del detto reattore.

13. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui in detto reattore è mantenuta una pressione tra $5 \cdot 10^{-1}$ e $5 \cdot 10^{+2}$ mbar.

14. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detti fasci di elettroni impulsati sono generati in un sistema di generazione di scariche collegato al detto reattore, in detto sistema di generazione di scariche essendo mantenuta una pressione tra $8 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

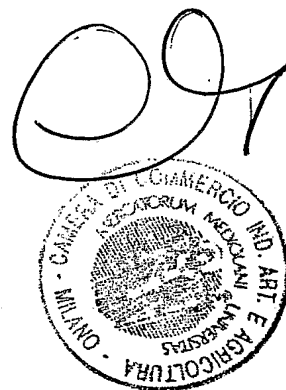
15. Processo secondo la rivendicazione 14, in cui si realizza la regolazione della detta pressione in detto reattore e della detta pressione in detto sistema di generazione di scariche mediante un sistema di pompaggio differenziale.



16. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti fasci di
elettroni impulsati sono caratterizzati da una frequenza di ripetizione di
impulsi tra 10-1 e 10+2 Hz.

Il Mandatario:

- Dr. Ing. Guido MODIANO -



2004 A0 00 00 8

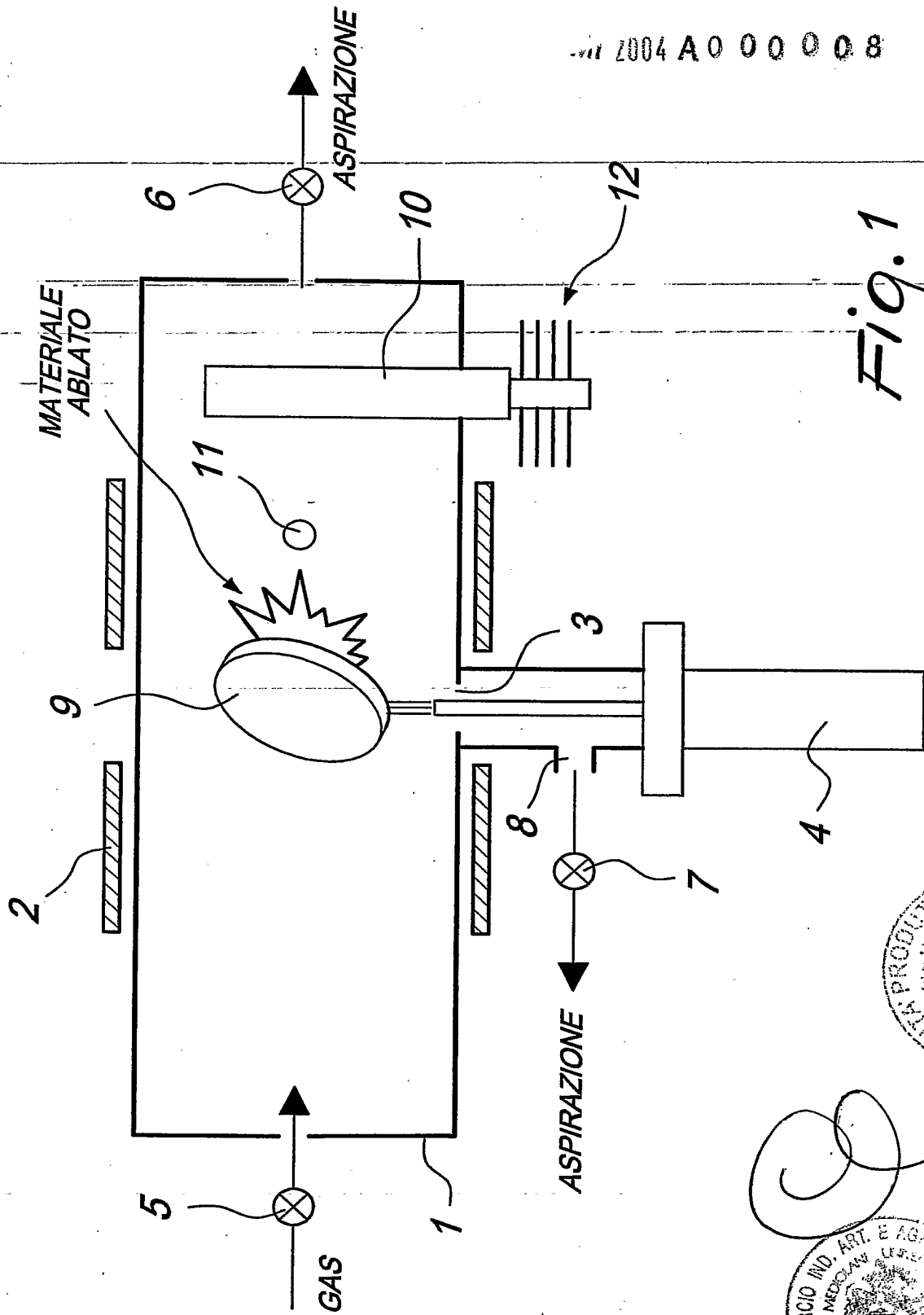


Fig. 1

